

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-90123

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 7/00	L B D			
C 0 8 K 3/36	K C X			
C 0 8 L 9/00				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-233755

(22) 出願日 平成5年(1993)9月20日

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 村木 孝夫

愛知県新城市野田字古屋敷1番地 横浜ゴム株式会社新城工場内

(72) 発明者 石川 泰弘

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 弁理士 宇井 正一 (外3名)

(54) 【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物

(57) 【要約】

【目的】 耐摩耗性、転がり抵抗及びウェットスキッド抵抗の各特性に優れた空気入りタイヤの製造に適したタイヤトレッド用ゴム組成物を提供する。

【構成】 (イ) 天然ゴム20~50重量部、(ロ) ブタジエン部分のビニル含量が35~80重量%でスチレン含量が10~30重量%のスチレンブタジエン共重合体20~40重量部及び(ハ) エポキシ化率が10~60重量%のエポキシ化天然ゴム20~40重量部とから成るゴム成分100重量部に対し、シリカ30~70重量部を配合して成るタイヤトレッド用ゴム組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 天然ゴム20～50重量部、  
(ロ) ブタジエン部分のビニル含量が35～80重量%  
でスチレン含量が10～40重量%のスチレンブタジ  
エン共重合体20～40重量部及び (ハ) エポキシ化率が  
10～60重量%のエポキシ化天然ゴム20～40重量  
部とから成るゴム成分100重量部に対し、シリカ30  
～70重量部を配合して成るタイヤトレッド用ゴム組成  
物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はタイヤトレッド用ゴム組  
成物に関し、更に詳しくは耐摩耗性、転がり抵抗性及び  
耐ウェットスキッド性を同時に満足し得るタイヤトレ  
ッド用ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、自動車に対する省エネルギーや省  
資源の社会的要請に伴ってタイヤ業界においても自動車の  
燃費を向上させるためにタイヤの転がり抵抗を小さく  
する研究が重要になって来た。タイヤの転がり抵抗を小  
さくすれば低燃費化させることはよく知られている。

【0003】 タイヤの転がり抵抗を小さくするにはトレ  
ッドゴムにヒステリシスロスの小さいゴムを用いること  
が有効である。しかしながら、ヒステリシスロスの小  
さいゴムを用いることは湿潤路面での摩耗抵抗、即ちウ  
ェットスキッド抵抗が低下する傾向にあり、両者は二律背  
反の関係にある。このためタイヤの転がり抵抗とウ  
ェットスキッド抵抗の二つの特性を同時に満足させることは  
従来困難であった。

【0004】 最近になり、タイヤの転がり抵抗やウ  
ェットスキッド抵抗とゴム組成物の粘弾性的対応づけが理論  
的に示され、タイヤ走行時の転がり抵抗を小さくするに  
は、トレッドゴムのヒステリシスロスを小さくする、即  
ち50～70℃（走行温度）の温度における動的損失  
（ $\tan \delta$ ）を低くすることが低燃費性に有効であるこ  
とが示されている。これに対して、ウェットスキッド抵  
抗性は路面の凹凸をフォローするために変形の周波数が  
大きく、このため粘弾性的には低温、実際には0℃付近  
の動的損失とよく相関する。従って、タイヤのグリップ  
性能を改良するには、0℃付近の $\tan \delta$ を大きくする  
必要がある。

【0005】 ヒステリシスロスを減らす方法としてガラ  
ス転移温度の低いゴム、たとえば高シスポリブタジエン  
や天然ゴムを用いることが有効であることは知られてい  
るが、これらは0℃の $\tan \delta$ を低下させるため、ウ  
ェットスキッド抵抗が低下し、低ウェットスキッド抵抗と  
低転がり抵抗とを両立させることは従来困難であった。

【0006】 近年、溶液重合の進歩により上記の二律背  
反特性を満足させる発明が数多く提案されている。例え  
ば特開昭55-212133号公報、特開昭56-12

7650号公報には高ビニルポリブタジエンゴムが、特  
開昭57-5520号公報、特開昭57-73030号  
公報には高ビニルスチレンブタジエン共重合体ゴムが提  
案されている。

【0007】 また特開昭59-117514号公報、特  
開昭61-103902号公報、特開昭61-1421  
4号公報、特開昭61-141741号公報などにはポリ  
マーの分子鎖中にベゾフェノン、イソシアナートなど  
の官能基を導入した変性ポリマーを用いることによって  
発熱性を低減することが提案されている。また特開平3  
-239737号公報には特定のスチレン連鎖を持つス  
チレンブタジエン共重合体ゴム（SBR）を使用するこ  
とによって低ウェットスキッド抵抗、低転がり抵抗、高  
耐摩耗性を並立させることが可能であることが示されて  
いる。

【0008】 更に、特開平3-252431号公報には  
特定のスチレン連鎖を持つSBRとシリカ及びシランカ  
ップリング剤との組合せが、また特開平3-25243  
3号公報には末端変性したSBRとシリカを反応させる  
ことによってウェットスキッド抵抗、転がり抵抗及び耐  
摩耗性の前記三特性を達成させることが提案されてい  
る。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記し  
たいずれの提案も未だ性能的に前記三特性を必ずしも満  
足させるには至っていない。従って、本発明は耐摩耗  
性、転がり抵抗及びウェットスキッド抵抗の各特性が更  
に改良されたタイヤトレッド用ゴム組成物を提供するこ  
とを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明に従えば、(イ)  
天然ゴム20～50重量部、(ロ) ブタジエン部分のビ  
ニル含量が35～80重量%でスチレン含量が10～4  
0重量%のスチレンブタジエン共重合体20～40重量  
部及び (ハ) エポキシ化率が10～60重量%のエポキ  
シ化天然ゴム20～40重量部とから成るゴム成分10  
0重量部に対し、シリカ30～70重量部を配合して成  
るタイヤトレッド用ゴム組成物が提供される。

【0011】 本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意  
研究を重ねた結果、天然ゴム（NR）及びスチレンブタ  
ジエン共重合体ゴム（SBR）を含むブレンドゴム系に  
シリカ充填剤（ホワイトカーボン）を配合した系におい  
て、特定のマイクロ構造を持つSBR及び特定のエポキシ  
化天然ゴム（ENR）を用いることによって上記の三つ  
の特性を同時に改良したタイヤトレッド用ゴム組成物を  
得ることに成功した。

【0012】

【作用】 本発明は、前記目的を達成するためになされた  
ものであり、天然ゴムとSBRとのブレンド系にゴム工  
業で用いられているシリカ充填剤を配合する場合に、シ

リカ充填剤の分散をよくする方法を調べ興味ある事実を見出した。

【0013】本発明に従ったタイヤトレッド用ゴム組成物においては、NR/ハイビニルSBR/シリカ充填剤系の配合にエポキシ化天然ゴムを加えることにより前記した耐摩耗性、転がり抵抗性及び耐ウェットスキッド性の三特性を好適に改良することができる。かかる配合系において、ENRはシリカ( $\text{SiO}_2$ )と反応しないのでENR/SBRと $\text{SiO}_2$ とは分割混合しなければ $\text{SiO}_2$ は良く分散しない。然るに本発明のNR/ハイビニルSBR/ENRのゴム系ではNRがハイビニルSBR及びENRの両者に相溶性であるので、ゴム成分のブレンドが均一になり、しかもNRと $\text{SiO}_2$ とは反応してよく分散するので良好な物性を得ることができる。

【0014】本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物に配合されるSBRは原料ゴム成分100重量部中に20~40重量部、好ましくは25~35重量部配合され、このSBRのスチレン含有量は10~40重量%、ブタジエン部分のビニル含有量が35~80重量%である。更にこのSBRの末端は、重合時にN、N-ジメチルニコチンアミド、N、N、N',N'-テトラメチル尿素、N、N、N',N'-テトラメチルアミノアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-ε-カプロラクタム、4、4-ビス(ジエチルアミノベンゾフェノン)、ジフェニルメタンジイソシアナート等で末端変性されているのが好ましい。

【0015】本発明の組成物に用いられるスチレンブタジエン共重合体中のビニル含有量は、35~80重量%、好ましくは40~70重量%である。SBR中のビニル含量が35重量%より少ない場合には、天然ゴム及びENRとの相溶性が不十分で、分散が好ましいレベルまで達しない。逆にビニル含量が80重量%を超えると耐摩耗性の低下が著しいので好ましくない。

【0016】本発明に使用されるスチレンブタジエン共重合体(SBR)は、リチウム系触媒を用いてスチレンとブタジエンとを共重合し、更にN、N-ジメチルニコチンアミド、N、N、N',N'-テトラメチル尿素、N、N、N',N'-テトラメチルアミノアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-ε-カプロラクタム、4、4-ビス(ジエチルアミノベンゾフェノン)、ジフェニルメタンジイソシアナート等で末端変性して得られる。本発明に用いられるスチレンブタジエン共重合体中の結合スチレン含量は10~40重量%、好ましくは20~30重量%である。結合スチレン含量が10重量%より少ないとウェットスキッド抵抗が低くなり、40重量%を超えると転がり抵抗が高くなるので好ましくない。

【0017】本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物に用いられるエポキシ化天然ゴム(ENR)は例えば天然ゴムを過酸化水素とギ酸により処理することによって製造

することができる公知の変性天然ゴムであり、本発明においては、ENRが全ゴム成分100重量部中に20~40重量部、好ましくは25~35重量部含まれる。ENRのエポキシ化率は10~60重量%であることが必要であり25~50重量%が更に好ましい。エポキシ化率が10%未満ではウェットスキッド抵抗が充分でなく、逆に60%を超えると未加硫時の加工性が極めて困難になる。

【0018】本発明の組成物に使用されるシリカ充填剤は、ゴム用配合剤として使用されている任意のシリカ(ホワイトカーボン)とすることができ、その配合量は、ゴム成分100重量部当たり、20~70重量部、好ましくは25~60重量部である。シリカ充填剤の配合量が30重量部より少ないと、シリカの充填剤効果が小さく耐摩耗性に劣るようになり、一方70重量部を超えると破断特性が劣るので好ましくない。本発明に用いられるシリカ充填剤は、ニップシールVN3(日本シリカ製)、トクシールU、UR(徳山曹達製)、ウルトラジルVN3(デグッサ社製)等の市販の湿式法シリカが好ましい。

【0019】本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、充填剤として、シリカに加えて、通常用いられているカーボンブラックを併用することができる。ここで用いられるカーボンブラックは、耐摩耗性を考慮して、HAF以上の補強性を持ったものが好ましい。即ち窒素吸着量( $\text{N}_2\text{SA}$ )(ASTM D3037-86法に準拠して測定)80~130 $\text{m}^2/\text{g}$ 及びDBP吸油量(ASTM D3493法に準拠して測定)80~130 $\text{cm}^3/100\text{g}$ のカーボンブラックを20~70重量部配合するのが好ましい。

【0020】本発明に係るゴム組成物の混合方法について鋭意検討したところ、通常の混合より高速、高温混合の方が天然ゴムの分子切断が起こりやすくなるので、切断末端のラジカルの発生が多くなり、シリカとの反応も進むので分散もよくなることを見出した。

【0021】なお、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物には、前記原料ゴム及びシリカ並びに任意的なカーボンブラックに加えて、シランカップリング剤、更にはゴム工業で通常使用される配合剤、例えば硫黄、軟化剤、老化防止剤、加硫促進剤、充填剤、可塑剤等を必要に応じて、通常の配合量の範囲で適宜配合し、一般的な方法で加硫してタイヤトレッドを製造することができる。例えば、硫黄の配合量は100重量部当たり好ましくは1、2重量部以上、更に好ましくは1、5~3、0重量部である。

【0022】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではないことは言うまでもない。

【0023】以下の実施例において、ブタジエン部のミ

クロ構造は、赤外吸収スペクトル法、ハンブトン-モレノ法によって求めた。結合スチレン含量は、赤外吸収スペクトル法による $699\text{ cm}^{-1}$ フェニル基の吸収により、予め求めておいた検量線を用いて測定した。

【0024】加硫物物性（100%モジュラス、TB、FB）はJIS K6301に従って測定した（引張速度 $5.00 \pm 2.5\text{ mm}/\text{分}$ 、試験温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ）。耐摩耗試験であるランボーン摩耗試験は測定条件として荷重が3.0kg、砥石の表面速度が $40\text{ m}/\text{min}$ 、スリップ率が25%又は35%で試験時間は25%が5分間、35%が2分間で、落砂量が $20\text{ g}/\text{min}$ 、また測定温度は室温で、体積減量(cc)を調べ、比較例2の25%のデータを100とした指数で示した。指数が高い方が良好である。

【0025】 $\tan \delta$ は（株）東洋精機製作所製スベク\*

第1表

	比較例				実施例				ベース配合 (重量部)
	1	2	3	4	1	2	3	4	
配合組成									
天然ゴム	—	50	50	50	25	25	25	25	ポリマー 100
SBR1 <sup>*1</sup>	100	50	50	—	—	—	—	—	亜鉛華 3
SBR2 <sup>*2</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	ステアリン酸 2
SBR3 <sup>*3</sup>	—	—	—	—	—	—	35	—	老化防止剤 2
SBR4 <sup>*4</sup>	—	—	—	—	—	—	—	35	オイル 8
ENR <sup>*5</sup>	—	—	—	50	35	25	—	—	加硫促進剤 <sup>*6</sup> 0.7
シリカ <sup>*7</sup>	—	—	—	—	40	50	40	40	イオウ 1.7
カーボンブラック <sup>*1</sup>	50	50	25	25	25	25	25	25	
シランカップリング剤 <sup>*2</sup>	—	—	3	3	3	3	3	3	
100%モジュラス	28	25	28	33	41	40	43	41	
引張強さ(kg/cm <sup>2</sup> )	248	242	238	267	284	273	259	265	
破断伸び(%)	441	440	437	425	470	465	440	453	
tanδ 0℃	0.268	0.270	0.270	0.301	0.514	0.562	0.627	0.595	
60℃	0.130	0.141	0.130	0.089	0.142	0.148	0.142	0.146	
ウェットスキッド 室温	88.5	88.5	88.2	89.3	83.7	83.4	82.8	82.3	
0℃	90.0	90.0	91.0	91.7	92.3	91.0	88.6	89.8	
ランボーン摩耗 25%	113	100	112	107	105	102	96	100	
(指数) 35%	108	95	113	114	110	106	98	102	

【0028】〔表1脚注〕

\*1：結合スチレン含量23.5%、ビニル含量14.9%

\*2：結合スチレン含量13.8%、ビニル含量78.4%、4,4'-ビス（ジエチルアミノベンゾフェノン）で末端変性

\*3：結合スチレン含量20.6%、ビニル含量66.5%、4,4'-ビス（ジエチルアミノベンゾフェノン）で末端変性

\*4：結合スチレン含量23.2%、ビニル含量37.3%、N-メチル-2-ピロリドンで末端変性

\*5：NRを変性したエポキシ化率25重量%のENR（Kumplan Guthrie Berhad社（マレーシア）製）

\*6：ニップシールVN3

\*7：HAF（N<sub>2</sub> SA：88cm<sup>2</sup>/g、DBP吸油量：110cm<sup>3</sup>/100g）

\*8：ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラサルファイド

\*9：N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

【0029】第1表の結果から明らかなように、比較例1～2は天然ゴム系もしくは天然ゴム/SBR系にカーボンブラックを添加した系であるが、いずれもウェットスキッド抵抗が充分でない。比較例1は天然ゴム/カーボンブラック系であり、Tgが低い場合ウェットスキッド抵抗が充分でない。比較例2は汎用SBR/天然ゴム系であるが、これもウェットスキッド抵抗が充分でない。また比較例1及び2ともに60°C  $\tan \delta$ が高く、転がり抵抗も好ましくない。

【0030】比較例3は天然ゴム/SBR/シリカ配合系であるが、ゴム成分が天然ゴム/汎用SBR系でENRを含まないためウェットスキッド抵抗が充分でない。

比較例4は天然ゴム／SBR系であるが、SBRのビニル含量が低いためウェットスキッド抵抗が充分でない。

【0031】これらの比較例に対して実施例1、2、3及び4は、本発明に従った天然ゴム／ハイビニルSBR／ENR／シリカの組み合わせ系で、ウェットスキッド抵抗、 $\tan \delta$  (60℃) 及び耐摩耗性のバランスがとれており、またモジュラス、破断強度も優れている。

【0032】

【発明の効果】 以上示したように、本発明に従った天然ゴム／ハイビニルSBR／ENR／シリカの組み合わせから成るタイヤトレッド用ゴム組成物は、高ウェットスキッド抵抗、低転がり抵抗及び高耐摩耗性の性能を同時に達成せしめたタイヤの製造に好適である。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**